

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-061082

(43)Date of publication of application : 17.03.1988

(51)Int.Cl.

C09K 11/56
H01J 31/15

(21)Application number : 61-206256

(71)Applicant : KASEI OPTONIX CO LTD

(22)Date of filing : 02.09.1986

(72)Inventor : KAGAMI AKIYUKI
HASE TAKASHI
FUSHIKI TAKESHI

(54) FLUORESCENT SUBSTANCE AND SLOW ELECTRON RAY EXCITATION FLUORESCENT DISPLAY TUBE USING SAID SUBSTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a sulfide based fluorescent substance, by adding and containing phosphorus to a zinc cadmium sulfur based fluorescent substance activated with copper, etc., and capable of exhibiting light emission with high efficiency, particularly under condition of excitation by slow electron rays.

CONSTITUTION: A P-containing sulfide based fluorescent substance expressed by the formula (M is Cu, Ag or Au; X is F, Cl, Br, I or Al; x is as follows. $0 \leq x \leq 1$; a is as follows. $0 < a \leq 5 \times 10^{-3} \text{g/g}$; b is as follows. $0 < b \leq 10^{-2} \text{g/g}$; c is as follows. $0 < c \leq 10^{-2} \text{g/g}$). The above-mentioned fluorescent substance is obtained by thoroughly blending green zinc sulfide powder with green cadmium sulfide powder, Cu, Ag or Au compound and phosphorous-containing compound, firing the resultant blend at 700W1,100°C for 0.5W6hr in air or an sulfiding atmosphere in a heat-resistant vessel, thoroughly washing the fired blend with dilute hydrochloric acid, etc., dehydrating the washed product and drying the dehydrated product.

(Zn 1-x , Cu x) S : a M . b X . c P

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-61082

⑬ Int. Cl.⁴

C 09 K 11/56
H 01 J 31/15

識別記号

CPC

庁内整理番号

7215-4H
E-6722-5C

⑭ 公開 昭和63年(1988)3月17日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 蛍光体およびこれを用いた低速電子線励起蛍光表示管

⑯ 特 願 昭61-206256

⑰ 出 願 昭61(1986)9月2日

⑱ 発 明 者 鏡 味 昭 行 神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会
社小田原工場内

⑲ 発 明 者 長 谷 堯 神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会
社小田原工場内

⑳ 発 明 者 伏 木 威 神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会
社小田原工場内

㉑ 出 願 人 化成オプトニクス株式 東京都港区芝大門2丁目12番7号
会社

㉒ 代 理 人 弁理士 柳田 征史 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

蛍光体およびこれを用いた

低速電子線励起蛍光表示管

2. 特許請求の範囲

1) 一般式が

$(Zn_{1-x}, Cd_x)S : aM, bX, cP$

(但し、MはCu、Ag及びAuの中の少なくとも1種、XはF、Cl、Br、I及びAsの中の少なくとも1種であり、 x 、 a 、 b および c はそれぞれ $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 < a \leq 5 \times 10^{-3} g/g$ 、 $0 < b \leq 10^{-2} g/g$ 及び $0 < c \leq 10^{-2} g/g$ なる条件を満たす数である)

で表わされるP含有硫化物系蛍光体。

2) 前記MがAgであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のP含有硫化物系蛍光体。

3) 前記 c 値が $10^{-4} g/g \leq c \leq 5 \times 10^{-3} g/g$ なる条件を満たす数であることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の蛍光体。

4) 片面に蛍光膜を有する陽極プレートと、この

蛍光膜に対向した陰極とを、その内部が真空である容器内に封入した構造を有する低速電子線励起蛍光表示管において前記蛍光膜が一般式

$(Zn_{1-x}, Cd_x)S : aM, bX, cP$

(但し、MはCu、Ag及びAuの中の少なくとも1種、XはF、Cl、Br、I及びAsの中の少なくとも1種であり、 x 、 a 、 b および c はそれぞれ $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 < a \leq 5 \times 10^{-3} g/g$ 、 $0 < b \leq 10^{-2} g/g$ 及び $0 < c \leq 10^{-2} g/g$ なる条件を満たす数である)

で表わされるP含有硫化物系蛍光体又は該P含有硫化物系蛍光体と導電性物質との混合物である発光材料から成ることを特徴とする低速電子線励起蛍光表示管。

5) 前記MがAgであることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の低速電子線励起蛍光表示管。

6) 前記 c 値が $10^{-4} g/g \leq c \leq 5 \times 10^{-3} g/g$ なる条件を満たす数であることを特徴とする特許請求の範囲第4項または第5項記載の低速電子線

励起蛍光表示管。

7) 前記導電性物質が In_2O_3 、 ZnO 及び SnO_2 の中の少なくとも1種であることを特徴とする特許請求の範囲第4項から第6項のいずれか1項に記載の低速電子線励起蛍光表示管。

8) 前記導電性物質が In_2O_3 であることを特徴とする特許請求の範囲第7項に記載の低速電子線励起蛍光表示管。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は主として加速電圧が1KV以下、特に100V以下の低速電子線励起下において高効率の発光を示す蛍光体及びこの蛍光体を蛍光膜として用いた低速電子線励起蛍光表示管(以下、「蛍光表示管」と略称する)に関する。

[従来の技術]

周知のように蛍光表示管は片面に蛍光膜を有する陽極プレートと、この蛍光膜に対向するように設けられた陰極とを、その内部が真空である容器内に封入したものであり、陰極から放射される低速電子線(一般に加速電圧が100V以下の低速電子線)によって陽極プレート上の蛍光膜を励起して発光させるようになっている。この蛍光表示管は各種計測器等の表示素子として広く利用されている。

上記蛍光表示管の蛍光膜として用いられる低速電子線用蛍光体としては亜鉛付括酸化亜鉛蛍光体($\text{ZnO}:\text{Zn}$)が高効率の緑白色発光を呈する

代表的な蛍光体として古くから使用されているが、蛍光表示管の利用分野が拡大されるにつれて蛍光表示管の発光色の多様化が望まれるようになり、それに伴って低速電子線励起下で緑色以外の発光を示す蛍光体の開発が進められて来た。その結果($\text{Zn}_{1-x}\text{Cdx}$)S:Agで表される蛍光体を一例とする硫化亜鉛・カドミウム系蛍光体や、これらの蛍光体と酸化インジウム(In_2O_3)等の導電性物質との混合物からなる発光組成物が開発され(特開昭55-23104号、特開昭55-23106号、特公昭59-33153号、特公昭59-33155号、実公昭60-6414号等参照)、蛍光表示管として一部実用に供されている。

[発明が解決しようとする問題点]

しかしながら上記発光組成物も、前述した緑色発光を示す $\text{ZnO}:\text{Zn}$ 蛍光体に比べると発光効率が低く、十分な発光輝度が得られないという問題がある。このため、上記発光組成物からなる蛍光膜と $\text{ZnO}:\text{Zn}$ からなる蛍光膜とを1つの蛍光表示管内で併用した場合には両者の発光輝度が

異なると表示がみにくかったり、発光開始電圧や動作電圧の違いにより、駆動回路が複雑になる等の不都合が生じる。そこで低速電子線励起下において、特に緑色以外の発光を示し、かつ、発光効率のより高い発光材料が求められている。

本発明は上述のような状況下でなされたものであり、従来の低速電子線用蛍光体に比べてより高輝度の発光材料を提供し、更にこれを蛍光膜として用いた蛍光表示管を提供することを目的とするものである。

[問題点を解決するための手段]

本発明者等は、上記目的を達成するため、硫化物系蛍光体に比べて、比較的低速電子線励起下での発光効率の高い硫化物系蛍光体に着目し、これらの蛍光体についてその製造方法、添加物効果等について種々研究を重ねた結果、特にCu、Ag又はAuで付活した($\text{Zn}_{1-x}\text{Cdx}$)S系蛍光体に燐(P)を添加、含有させることにより、低速電子線励起下での発光輝度が向上し、更に、この蛍光体に In_2O_3 等の導電性物質を混合する

ことにより発光輝度はより向上することを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明の蛍光体は一般式が



(但し、MはCu、Ag及びAuの中の少なくとも1種、XはF、Cl、Br、I及びAtの中の少なくとも1種であり、 x 、 a 、 b および c はそれぞれ $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 < a \leq 5 \times 10^{-2} g/g$ 、 $0 < b \leq 10^{-2} g/g$ 及び $0 < c \leq 10^{-2} g/g$ なる条件を満たす数である。以下、同様である。なお、 a 、 b 及び c は全て蛍光体の母体である $(Zn_{1-x}, Cd_x)S$ 1gに対するM、X、及びPの含有重量を表わす。)

で表わされるP含有硫化物系蛍光体である。

また、本発明の蛍光表示管は片面に蛍光膜を有する陽極プレートと、この蛍光膜に対向した陰極とを、その内部が真空である容器内に封入した構造を有する蛍光表示管において、前記蛍光膜が一般式 $(Zn_{1-x}, Cd_x)S : aM, bX, cP$ で表わされるP含有硫化物系蛍光体又は該P含有硫

化物系蛍光体と導電性物質との混合物である発光材料から成ることを特徴とする。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明のP含有硫化物系蛍光体は蛍光体原料の1つとして硫の化合物を用いる以外は従来の硫化物系蛍光体と同様にして製造される。すなわち、母体構成原料である硫化亜鉛生粉(ZnS)並びに硫化カドミウム生粉(CdS)と、付活剤(M)となるCu、Ag又はAuの化合物(例えば $CuSO_4$ 、 $Ag(NO_3)$ 、 $HAuCl_4$ 等)、共付活剤(X)となる1価金属ハロゲン化物($NaCl$ 等)又はアルミニウム化合物($Al(NO_3)_3$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 等)及び硫を含む化合物(例えば Na_3PO_4 、 K_3PO_4 、 $(NH_4)_3PO_4$ 、 H_3PO_4 、 $Zn_3(PO_4)_2$ 、 $Cd_3(PO_4)_2$ 、 $AlPO_4$ 、 $(NH_4)_4P_2O_7$ 、 $Na_4P_2O_7$ 、 $K_4P_2O_7$ 、 $Zn_2P_2O_7$ 、 $Cd_2P_2O_7$ 、 $H_4P_2O_7$ 、 P_2O_5 等)を化学量論的に $(Zn_{1-x}, Cd_x)S : aM, bX, cP$ なる組成となるように秤取し、

充分に混合し、耐熱性容器に詰めて空气中又は硫化水素雰囲気、二酸化硫黄、二硫化炭素雰囲気等の硫化性雰囲気中で700℃乃至1100℃の温度で0.5乃至6時間焼成した後、水、アルコール、希硫酸等で充分に洗浄し、脱水し、乾燥することによって製造することが出来る。

第1図は本発明の蛍光体の1つである $(Zn_{0.65}, Cd_{0.35})S : Ag, Cl, CP$ 蛍光体中に含まれるPの量(C値)とこの蛍光体を加速電圧が30Vの低速電子線で励起した時の発光輝度との関係を例示したもので、横軸は蛍光体母体 $(Zn_{1-x}, Cd_x)S$ 1g中に含まれるPの重量(g)であり、縦軸は夫々の蛍光体の発光輝度をPを含まない従来の蛍光体(C=0)の発光輝度に対する相対値で示したものである。第1図からわかるようにPの含有量(C)を増すと得られる発光輝度は次第に増大するがPの含有量が $10^{-2} g/g$ より大になるとPを含有しない従来の蛍光体よりも発光輝度は低下する。なお、例示していないが本発明の蛍光体において蛍光体母体の組成が変わった場

合(xが0.35以外の場合)も、また付活剤(M)及び共付活剤(X)がそれぞれAg及びCl以外である場合、得られる蛍光体の発光色並びにPを添加したことによる発光輝度の増大の程度はそれぞれ異なるもののPの添加量(C値)と発光輝度との間には第1図に例示した関係とほぼ類似の相関があることが認められた。

このように本発明の蛍光体においてPの含有量Cが増加すると得られる蛍光体の低速電子線励起下での発光輝度は次第に増強されるが、C値が $10^{-2} g/g$ よりも大になるとPを含有しない従来の硫化物系蛍光体よりも低下するところから、Pの含有量(C値)は0より大で $10^{-2} g/g$ 以下とするのが好ましく、特にC値が $10^{-2} g/g$ 乃至 $5 \times 10^{-2} g/g$ の範囲にあるのが発光輝度の点でより好ましい。また、本発明の蛍光体において、付活剤であるMの含有量(a)及び共付活剤であるXの含有量は同じく発光輝度の点でそれぞれ $0 < a \leq 5 \times 10^{-2} g/g$ 及び $0 < b \leq 10^{-2} g/g$ の範囲にあるのが好ましく、より好ましくはそれぞれ1

$\times 10^{-4} \text{ g/g} \leq a \leq 1 \times 10^{-2} \text{ g/g}$ 及び $1 \times 10^{-4} \text{ g/g} \leq b \leq 2 \times 10^{-2} \text{ g/g}$ の範囲にあるのが好ましい。

なお、本発明の蛍光体の中でも付活剤(M)がAgである場合、特にPの添加による発光輝度の増大が著しい。

本発明の蛍光体はまた、これと例えば In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 等の導電性金属酸化物および CdS 、 In_2S_3 、 Cu_2S 、 Li_2S 等の導電性金属硫化物の中の少なくとも1種である導電性金属とを混合することにより本発明の蛍光体単独よりも、低速電子線励起により、より高輝度の発光組成物が得られる。この時用いられる導電性物質としては得られる発光組成物の発光輝度の点で、 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 等の導電性金属酸化物を用いるのが好ましく、特に In_2O_3 を用いるのがより好ましい。これら導電性物質の添加量は、用いられる導電性物質の粒子径並びにこれと蛍光体との混合方法にもよるが、蛍光体と導電性物質との混合物から成る従来の発光組成

物の場合と同様、導電性物質の粒子径(中央値)がおおよそ 2μ より大の場合には発光組成物全体のおおよそ10~90重量%とするのが良く、粒子径がおおよそ 2μ より小の導電性物質を用いる場合には発光組成物全体のおおよそ0.2~10%とするのが望ましい。蛍光体と導電性物質とは例えばボールミル、ミキサーミル等による乾式混合法や湿式混合法、蛍光体表面に導電性物質を付着させる方法等の公知の方法により混合することによって本発明の蛍光体と導電性物質から成る発光材料を得ることが出来る。

一方、本発明の蛍光表示管は、その蛍光膜中に少なくとも本発明による蛍光体を含有することを特徴とするものであり、その他の構造は従来より公知の蛍光表示管と同様のものであってよい。第2図および第3図は本発明の蛍光表示管の例を示す概略構成図であり、第2図は2極管、第3図は3極管をそれぞれ示している。これらの蛍光表示管においては、アルミニウム板等からなる陽極プレート11の片面に蛍光膜12が設けられている。

陽極プレート11はセラミック基板13によって支持されている。陽極プレート11の片面に設けられた前記蛍光膜12に対向して陰極14が設けられ、この陰極14から放射される低速電子線によって蛍光膜12が励起されて発光する。特に第3図の3極管においては陰極14と蛍光膜12との間隙に、陰極14より放射される低速電子線を制御あるいは拡散せしめるための格子電極15が設けられている。なお、第2図および第3図に示された蛍光表示管においては1本の陰極14が使用されているが、蛍光膜12の面積が大きい場合等には陰極を2本以上設けても良く、その本数に特に制限はない。片面に蛍光膜を有する前記陽極プレート11、セラミック基板13および陰極14(第2図)あるいは片面に蛍光膜12を有する陽極プレート11、セラミック基板13、陰極14および格子電極15(第3図)はガラス等の透明な容器16中に封入されており、その内部17は 10^{-4} Torr 以上の高真空に保たれている。

本発明の蛍光表示管は例えば以上に述べる方法によって作成される。即ち、まず本発明の上述し

た蛍光体を適当な有機バインダーと混合して得たペースト状蛍光体を陽極プレート上に塗布、スqueegeeでこすることによって陽極プレート上に所望の形状の蛍光膜を形成する。このようにして形成された蛍光膜を空気中でベーキングして蛍光膜中に存在する有機バインダーを分解させる。なお、本発明の蛍光表示管における蛍光膜の作製方法はこのようなスクリーン印刷に限られるものではない。次に線状タングステンヒーターに BaCO_3 、 SrCO_3 等の電子放出剤を被覆してなる陰極を陽極プレート上の上記蛍光膜に対向させて5mm以下の間隔を置いて配置する。そしてこの一対の電極およびBa、Ti等のゲッターをガラス等からなる透明な容器中に設置し、真空内のガスをベーキングし、真空ポンプで排気しないがら陰極に通電して電子放出剤を活性化し、容器内が少なくとも 10^{-4} Torr 以上の真空度に達した後に封止する。封止後ゲッターを飛ばして容器内の真空度を高めることによって本発明の蛍光表示管を得る。

[実施例]

次に実施例により本発明を説明する。なお、本発明は以下の実施例により制限されるものではないことは言うまでもない。

(実施例)

ZnS 550g, CdS 450g, AgNO₃ 水溶液 (5×10⁻⁴ g/g のAgを含む) 40cc, Na₂C₂O₄ 2.8g 及び Na₂P₂O₇・10H₂O 7.2g を秤取し、充分に混合した後、アルミナルツボに詰め、蓋をして 900℃ の温度で 2 時間、空气中焼成し、炉外に取り出して水洗し、乾燥し、ふるいにかけて粒子径をそろえることによって Ag, Cd 及び P の含有量がそれぞれ 2×10⁻⁴ g/g, 10⁻⁴ g/g 及び 10⁻³ g/g である (Zn_{0.64}, Cd_{0.36}) S: (2×10⁻⁴ g/g) Ag, (10⁻⁴ g/g) Cd, (10⁻³ g/g) P 蛍光体 (蛍光体 [1]) を得た。

これとは別に比較のため Na₂P₂O₇・10H₂O を使用しないこと以外は上記蛍光体 [1] と同様にして Ag 及び Cd の含有量がそれぞれ 2×10⁻⁴ g/g 及び 10⁻⁴ g/g である (Zn_{0.64}, Cd_{0.36})

装置により加速電圧 30V の低速電子線を照射し、その発光輝度を測定したところ第 1 表に示したように P を含む蛍光体 (蛍光体 [1], [2] …… [11]) はいずれも P を含まない蛍光体 (蛍光体 [R1], [R2], …… [R11]) に比べて発光輝度が著しく向上した。

また、蛍光体 [1] ~ [11] および蛍光体 [R1] ~ [R11] をそれぞれエチルセルロースとカルピトールからなる係合剤中に混合してインク状にし、シルクスクリーンを用いてプレート上に塗布し、450℃ で 30 分間加熱して得た蛍光膜を用いて蛍光表示管を作成し、これを加速電圧 30V で動作させ、この発光輝度を測定したところ、P を含まない蛍光体 (蛍光体 [R1] ~ [R11]) からなる蛍光膜を有する蛍光表示管に比べて P を含む蛍光体 (蛍光体 [1] ~ [11]) からなる蛍光膜を有する蛍光表示管はいずれも発光輝度が著しく大であった。

更にまた、表 1 に例示した 22 種類の蛍光体 (蛍光体 [1], [2], [3] …… [R1], [R

2], [R3] …… [R11]) を得た。

更に、使用される蛍光体原料を、化学量論的に表 1 に示される組成となるように秤取して混合する以外はほぼ蛍光体 [1] 及び蛍光体 [R1] と同様にして表 1 に示した組成の 20 種類の蛍光体 (蛍光体 [2], [3] …… [11], 蛍光体 [R2], [R3] …… [R11]) を製造した。ここで蛍光体 [7], [R7], [10] 及び [R10] の Cu 供給源としては CuSO₄・5H₂O を用い、蛍光体 [8], [R8], [11] 及び [R11] の Au 供給源としては HAuCl₄ を使用した。また、蛍光体 [6] 及び蛍光体 [R6] の P 供給源として K₃PO₄ を用いた以外は全て P の供給源としては Na₂P₂O₇・10H₂O を使用した。このようにして製造された各蛍光体 10g それぞれを蒸留水 100cc 中に添加し、超音波分散させた。この分散液中に 2cm×1cm のアルミニウムプレートを入れ、30 分間放置後上澄液を除去し、乾燥して蛍光膜を形成し、デマウントブルの電子線照射

2], [R3] …… 及び [R11]) について、各蛍光体 / In₂O₃ (平均粒子径 0.8μ) とを 1/99 の重量比で水中でボールミルにより混合し、このスラリーを蒸発乾燥することによって 22 種類の発光材料を調製した後、上記と同様にしてこれらの発光材料から成る蛍光膜を陽極プレート上に有する 22 種類の蛍光表示管を作製したところ、同一組成の蛍光体を含む蛍光表示管同士で比較すると、In₂O₃ を含む発光材料から成る蛍光表示管の方が In₂O₃ を含まない発光材料から成る蛍光表示管の方が発光輝度が高かった。また P を含む蛍光体 (蛍光体 [1], [2] …… [11]) を使用した発光材料から成る蛍光表示管は P を含まない蛍光体 (蛍光体 [R1], [R2] …… [R11]) を使用した発光材料から成る蛍光表示管に比べて P の有無以外は同一の組成の蛍光体を用いた蛍光表示管同士で比較するといずれも高輝度の発光を示した。

表 1

| 比較群 | 蛍光体の組成 | 蛍光体の組成 | 相対発光輝度* |
|-----|---------------|--|------------|
| A | [1] [R1] | (Zn _{0.94} , Cd _{0.06})S : (2×10 ⁻⁴ g/g) Ag, (10 ⁻⁴ g/g) Cl, (10 ⁻³ g/g) P (Zn _{0.94} , Cd _{0.06})S : (2×10 ⁻⁴ g/g) Ag, (10 ⁻⁴ g/g) Cl | 140 100 |
| B | [2] [R2] | (Zn _{0.94} , Cd _{0.06})S : (2×10 ⁻⁴ g/g) Ag, (10 ⁻⁴ g/g) Cl, (1.4×10 ⁻³ g/g) P (Zn _{0.94} , Cd _{0.06})S : (2×10 ⁻⁴ g/g) Ag, (10 ⁻⁴ g/g) Cl | 140 100 |
| C | [3] [R3] | (Zn _{0.94} , Cd _{0.06})S : (2×10 ⁻⁴ g/g) Ag, (10 ⁻⁴ g/g) Cl, (1.4×10 ⁻³ g/g) P (Zn _{0.94} , Cd _{0.06})S : (2×10 ⁻⁴ g/g) Ag, (10 ⁻⁴ g/g) Cl | 128 100 |
| D | [4] [R4] | (Zn _{0.94} , Cd _{0.06})S : (2×10 ⁻⁴ g/g) Ag, (10 ⁻⁴ g/g) Cl, (10 ⁻³ g/g) P (Zn _{0.94} , Cd _{0.06})S : (2×10 ⁻⁴ g/g) Ag, (10 ⁻⁴ g/g) Cl | 124 100 |
| E | [5] [R5] | (Zn _{0.94} , Cd _{0.06})S : (2×10 ⁻⁴ g/g) Ag, (10 ⁻⁴ g/g) Cl, (10 ⁻³ g/g) P (Zn _{0.94} , Cd _{0.06})S : (2×10 ⁻⁴ g/g) Ag, (10 ⁻⁴ g/g) Cl | 100 100 |
| F | [6] [R6] | (Zn _{0.97} , Cd _{0.03})S : (5×10 ⁻⁴ g/g) Ag, (3×10 ⁻⁴ g/g) Cl, (10 ⁻³ g/g) P (Zn _{0.97} , Cd _{0.03})S : (5×10 ⁻⁴ g/g) Ag, (3×10 ⁻⁴ g/g) Cl | 130 100 |
| G | [7] [R7] | ZnS : (10 ⁻⁴ g/g) Cu, (5×10 ⁻⁴ g/g) Al, (10 ⁻³ g/g) P ZnS : (10 ⁻⁴ g/g) Cu, (5×10 ⁻⁴ g/g) Al | 120 100 |
| H | [8] [R8] | ZnS : (2×10 ⁻⁴ g/g) Au, (10 ⁻⁴ g/g) Al, (10 ⁻³ g/g) P ZnS : (2×10 ⁻⁴ g/g) Au, (10 ⁻⁴ g/g) Al | 110 100 |
| I | [9] [R9] | ZnS : (2×10 ⁻⁴ g/g) Ag, (10 ⁻⁴ g/g) Al, (10 ⁻³ g/g) P ZnS : (2×10 ⁻⁴ g/g) Ag, (10 ⁻⁴ g/g) Al | 120 100 |
| J | [10] [R10] | (Zn _{0.95} , Cd _{0.05})S : (5×10 ⁻⁴ g/g) Cu, (5×10 ⁻⁴ g/g) Al, (10 ⁻³ g/g) P (Zn _{0.95} , Cd _{0.05})S : (5×10 ⁻⁴ g/g) Cu, (5×10 ⁻⁴ g/g) Al | 115 100 |
| K | [11] [R11] | (Zn _{0.95} , Cd _{0.05})S : (5×10 ⁻⁴ g/g) Au, (2×10 ⁻⁴ g/g) Al, (10 ⁻³ g/g) P (Zn _{0.95} , Cd _{0.05})S : (5×10 ⁻⁴ g/g) Au, (2×10 ⁻⁴ g/g) Al | 115 100 |

* 異なる比較群の蛍光体間の発光輝度の比較は出来ない。

〔発明の効果〕

以上詳述したように本発明によれば $(Zn_{1-x}, Cd_x)S : aM, bX$ で表わされる硫化物系蛍光体に特定量の P を添加してなる $(Zn_{1-x}, Cd_x)S : aM, bX, cP$ 蛍光体は低速電子線励起下で従来の $(Zn_{1-x}, Cd_x)S : aM, bX$ 蛍光体比べて著しくその発光輝度が増大し、この蛍光体を含む蛍光膜を有する蛍光表示管は従来硫化物系蛍光体から成る蛍光膜を有する蛍光表示管に比べて高輝度である。

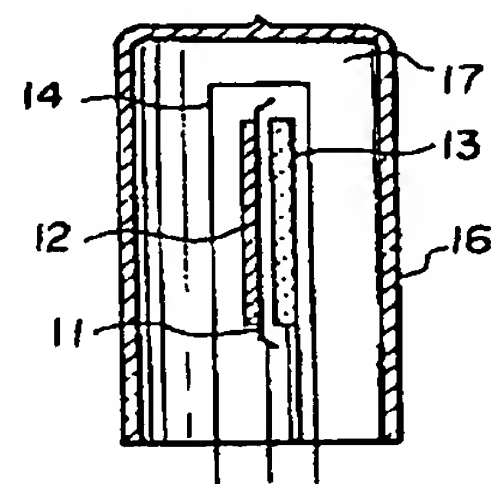
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の蛍光体内に含まれる P の量と、この蛍光体を低速電子線で励起した時の発光輝度との関係を例示するグラフ、

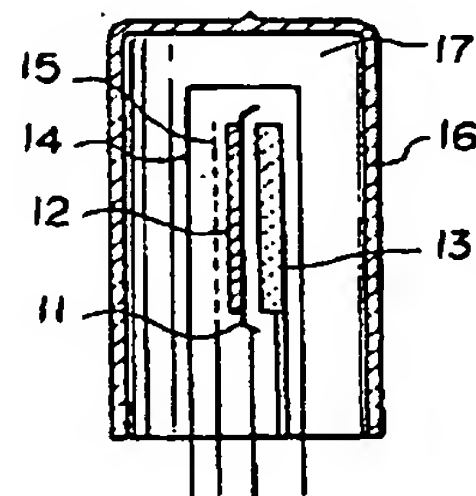
第2図は本発明による2極の蛍光表示管の概略図、

第3図は本発明による3極の蛍光表示管の概略図である。

第 2 図



第 3 図



第 1 図

